

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-210917

(43)Date of publication of application : 29.07.2004

(51)Int.Cl.

C08F 20/28
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-380902

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 27.12.2002

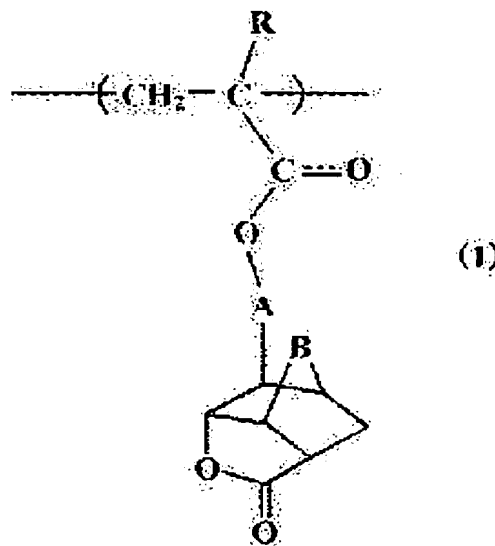
(72)Inventor : NISHIMURA ISAO
SHIMOKAWA TSUTOMU

(54) (METH)ACRYLIC POLYMER AND RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a (meth)acrylic polymer high in transparency to radiation, excellent in basic properties as a resist such as sensitivity, resolution, dry etching resistance, pattern form, etc. especially excellent in the solubility to a resist solvent, and suitable for a radiation-sensitive resin compound which reduces the roughness on a pattern side wall after developing.

SOLUTION: This (meth)acrylic polymer contains the repeating unit represented by formula (1) wherein R represents hydrogen or a methyl group, A is represented as $-(-(1-12\text{C alkylene group})-O-)m-$, m represents an integer of 1-3, and an oxygen atom bonded to an alkylene group is bonded to a norbornane ring derivative.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

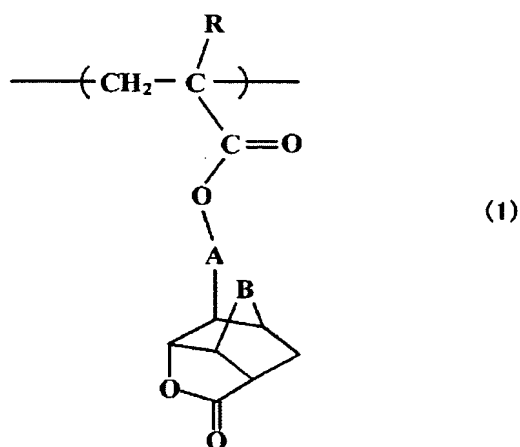
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The acrylic polymer characterized by including the repeat unit expressed with the following type (1) (meta).

[Formula 1]

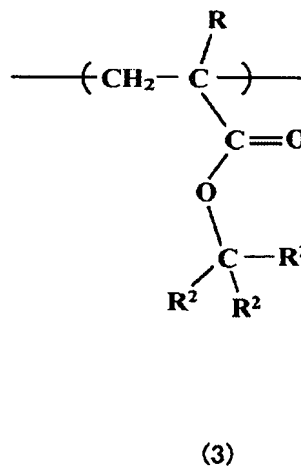
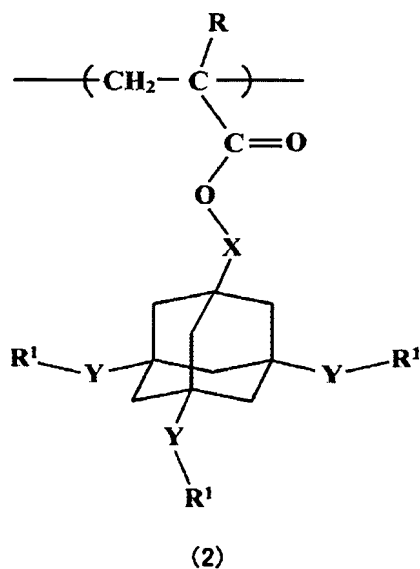


(In a formula (1), R expresses a hydrogen atom or a methyl group, B expresses the alkylene group which may have the substituent of carbon numbers 1-3, or an oxygen atom, and A expresses a divalent organic radical.)

[Claim 2]

The acrylic polymer according to claim 1 (meta) characterized by including the repeat unit expressed with the following type (2) and the following type (3) with said formula (1).

[Formula 2]



(In a formula (2) and a formula (3), R expresses a hydrogen atom or a methyl group, and sets it at a ceremony (2).) X expresses single bond or the divalent organic radical of carbon numbers 1-3, and Y expresses single bond or the divalent organic radical of carbon numbers 1-3 independently of mutual. R1 expresses a hydrogen atom, a hydroxyl group, a cyano group, or three -COOR(s) independently of mutual. R3 expresses the alkyl group of a hydrogen atom or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, or the alicyclic alkyl group of carbon numbers 3-20, and sets it at a ceremony (3). R2 expresses the alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, its derivative or the shape of a straight chain of 1-4, and the letter of branching independently of mutual. And at least one of the R2 is this alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R2 joins mutually together. the divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20 or its derivative is formed with the carbon atom which each has combined, and the R2 remaining expresses the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative.

[Claim 3]

The radiation-sensitive resin constituent characterized by being alkali insolubility or alkali poor solubility, being a radiation-sensitive resin constituent containing the acid dissociation nature machine content resin which serves as alkali soluble according to an operation of an acid, and a radiation-sensitive acid generator, and said acid dissociation nature machine content resin being an acrylic polymer according to claim 1 or 2 (meta).

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

Especially this invention relates to the radiation-sensitive resin constituent which can be suitably used for micro processing which uses various kinds of radiations like charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as a KrF excimer laser or an ArF excimer laser, and a synchrotron radiation line, and an electron ray, as a useful chemistry magnification mold resist about a radiation-sensitive resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit device, in order to obtain a higher degree of integration, recently, the lithography technique in which micro processing with a level of about 200nm or less which used an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), F2 excimer laser (wavelength of 157nm), etc. is possible is needed. Many chemistry magnification mold radiation-sensitive constituents using the chemistry magnification effectiveness by the acid generator which are the component which has an acid dissociation nature functional group, and the component which generates an acid by the exposure of a radiation as a radiation-sensitive resin constituent suitable for the exposure by such excimer laser are proposed.

For example, the high molecular compound for photoresists which uses as a resinous principle specific structure which contains the monomer unit which has a norbornane ring derivative as a resinous principle is known (patent reference 1 and patent reference 2 reference),

[0003]

[Patent reference 1]

JP,2002-201232,A (paragraph [0010])

[Patent reference 2]

JP,2002-145955,A (paragraph [0009])

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, in the semi-conductor field, when a degree of integration higher than before comes to be called for, the resolution in which the radiation-sensitive resin constituent which is a resist was more excellent has come to be needed. Moreover, many examples from which the very small defect generated at the time of development turns into a fatal defect in a device design have been seen as detailed-ization progresses by coincidence. Although development which raises process margins, such as resolution as a resist and a light exposure dependency, at a ***** sake is naturally advanced to such a situation, it is also becoming pressing need that the very small defect generated at the time of development thinks that it originates in the resin which is a constituent, and raises the solubility to the resist solvent. Current and the acrylic resin currently generally used (meta) are considered that solubility is very low to the common solvent which the upright side chain is graft-ized by the upright principal chain, and is used for a resist.

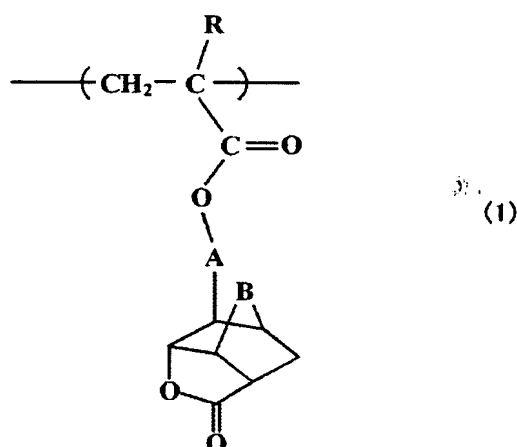
By having been made in order to cope with such a problem, and using the acrylic polymer which has specific structure (meta), and this polymer, the transparency of this invention over a radiation is high, and moreover it is excellent in the radical genuine article nature as resists, such as sensibility, resolution, dry etching resistance, and a pattern configuration, especially, is excellent in the solubility to a resist solvent, and aims at offer of the radiation-sensitive resin constituent which reduces the roughness of the pattern side attachment wall after development.

[0005]

[Means for Solving the Problem]

The acrylic (meta) polymer of this invention is characterized by including the repeat unit expressed with the following type (1).

[Formula 3]

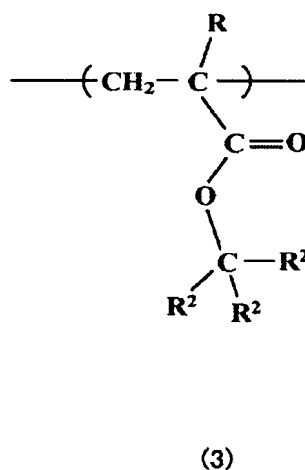
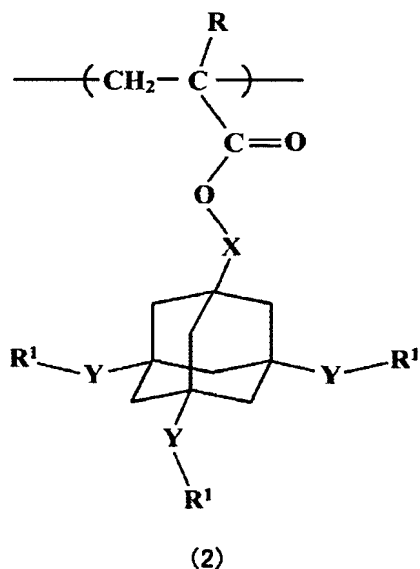


In a formula (1), R expresses a hydrogen atom or a methyl group, B expresses the alkylene group which may have the substituent of carbon numbers 1-3, or an oxygen atom, and A expresses a divalent organic radical.

[0006]

Moreover, the acrylic (meta) polymer of this invention is characterized by including the repeat unit expressed with the following type (2) and the following formula (3) with the above-mentioned formula (1).

[Formula 4]



In a formula (2) and a formula (3), R expresses a hydrogen atom or a methyl group, and sets it at a ceremony (2). X expresses single bond or the divalent organic radical of carbon numbers 1-3, and Y expresses single bond or the divalent organic radical of carbon numbers 1-3 independently of mutual. R1 expresses a hydrogen atom, a hydroxyl group, a cyano group, or three -COOR(s) independently of mutual. R3 expresses the alkyl group of a hydrogen atom or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, or the alicyclic alkyl group of carbon numbers 3-20, and sets it at a ceremony (3). R2 expresses the alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, its derivative or the shape of a straight chain of 1-4, and the letter of branching independently of mutual. And at least one of the

R2 is this alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R2 joins mutually together. The divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20 or its derivative is formed with the carbon atom which each has combined, and the R2 remaining expresses the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative.

[0007]

The radiation-sensitive resin constituent of this invention is characterized by being alkali insolubility or alkali poor solubility, being a radiation-sensitive resin constituent containing the acid dissociation nature machine content resin which serves as alkali soluble according to an operation of an acid, and a radiation-sensitive acid generator, and the above-mentioned acid dissociation nature machine content resin being the above-mentioned (meta) acrylic polymer.

[0008]

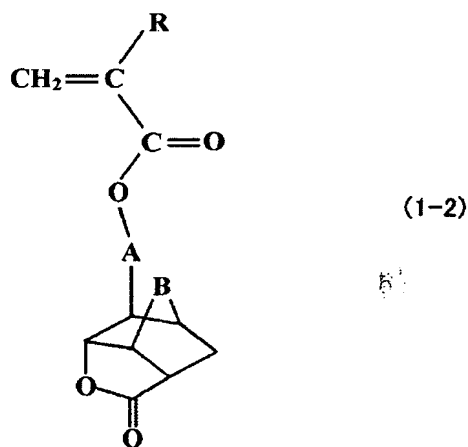
Many examples from which the very small defect generated at the time of development turns into a fatal defect in a device design have come to be seen as detailed-ization of the pattern in a lithography technique progresses. When inquired about this cause, it turned out that a cause is in the solubility over solvents, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate of the resinous principle which constitutes the radiation-sensitive resin constituent which is a resist. Although the acrylic resin used as a resinous principle (meta) is considered that solubility is very low since the upright side chain is formed in the upright principal chain, it can check the stiffness of a side chain by considering as acrylic resin including the repeat unit (meta) expressed with a formula (1). As a result, the solubility over a solvent improves.

[0009]

[Embodiment of the Invention]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with the formula (1) which forms a polymer principal chain, the acrylic ester expressed with a formula (1-2) (meta) is mentioned.

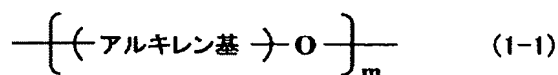
[Formula 5]



A and B in a formula (1-2) are the same as that of it of a formula (1).

As an example of the divalent organic radical of A in the above-mentioned formula (1-2), the radical expressed with the following type (1-1) is mentioned.

[Formula 6]



In a formula (1-1), an alkylene group is the shape of a straight chain, the letter of branching, or alicyclic alkylene group which has carbon numbers 1-12, m expresses the integer of 1-3 and the oxygen atom combined with the above-mentioned alkylene group is combined with a norbornane ring derivative.

[0010]

The alicyclic alkylene group of a polycyclic mold expressed with the methylene group to which the alkylene

group in the above-mentioned formula (1-1) is expressed with $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, a pentene radical, the alkylene group of the shape of a straight chain, such as a xylene radical, and the letter of branching and the alicyclic alkylene group of a monocycle mold expressed with $-\text{C}_n\text{H}_{2n-2}-$, $-\text{C}_n\text{H}_{2n-4}-$, or $-\text{C}_n\text{H}_{2n-6}-$ is mentioned by passing. m expresses the integer of 1-3 and is 1 or 2 preferably. Moreover, in a formula (1-1), the oxygen atom combined with an alkylene group is combined with a norbornane ring derivative.

[0011]

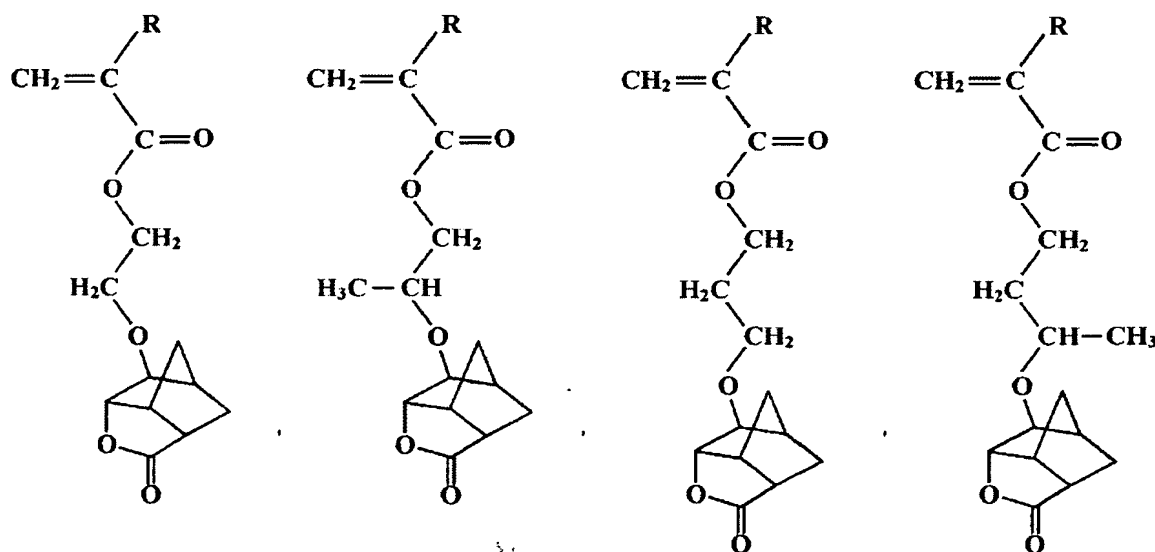
B in the above-mentioned formula (1-2) is an alkylene group or an oxygen atom, and an alkylene group expresses the alkylene group of the shape of a straight chain, such as a methylene group which has carbon numbers 1-3, ethylene, and a propylene radical, and the letter of branching.

The compound expressed from a formula (1-2) is obtained by the approach of making for example, (1) (meta) acrylic-acid alkyl halide ester and norbornane lactone alcohol reacting to the bottom of existence of bases, such as sodium methoxide, the approach to which (2) norbornane lactone hydroxyalkyl ether and acrylic-acid (meta) chloride are made to react.

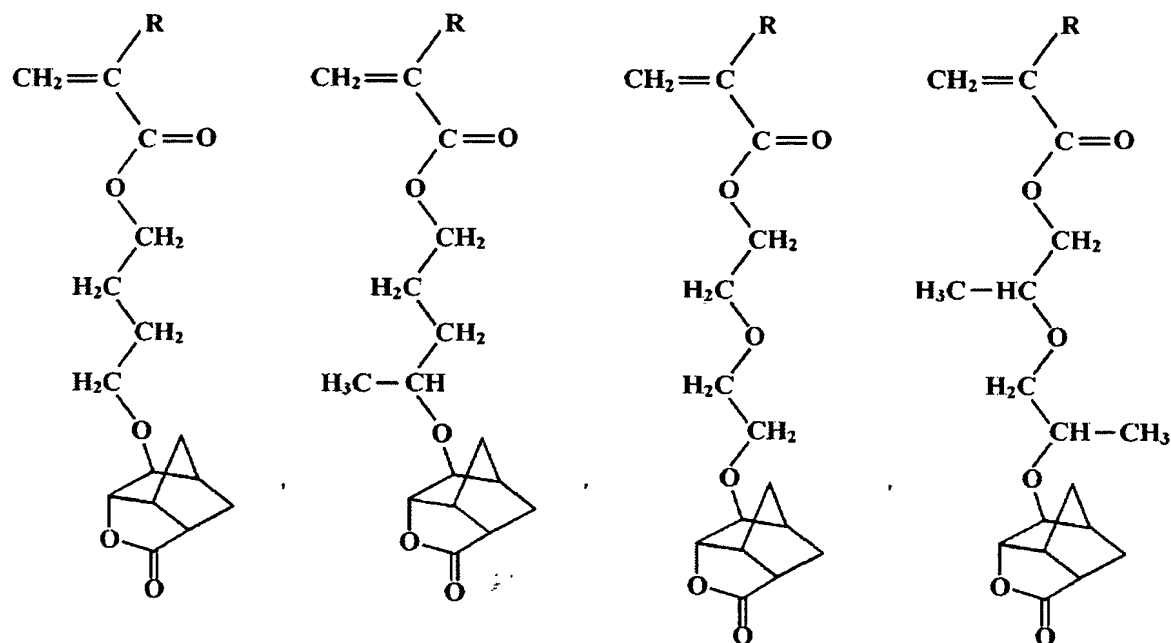
[0012]

A desirable monomer group is mentioned to ** 7 --izing 9 which are shown below in the monomer expressed with the formula (1-2) which produces the repeat unit expressed with the formula (1) which forms a polymer principal chain.

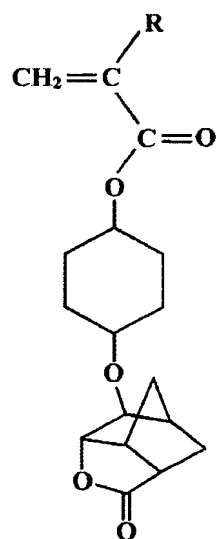
[Formula 7]



[Formula 8]



[Formula 9]

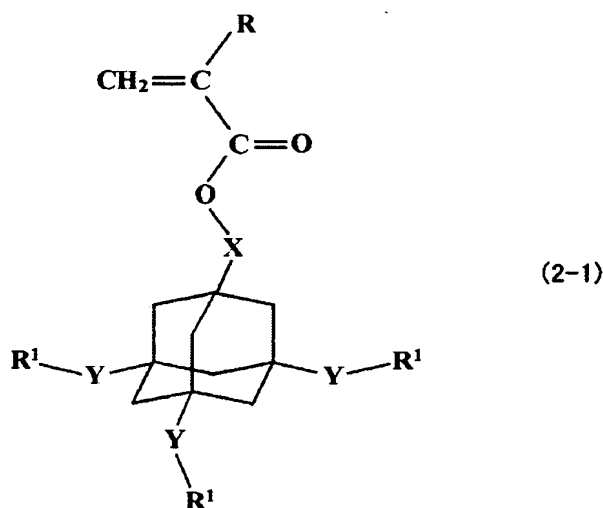


R is a hydrogen atom or a methyl group here. Moreover, in the above-mentioned monomer group, the monomer from which the 7th place equivalent to the bridge head of a norbornane ring became an oxygen atom instead of the above-mentioned methylene group is also mentioned as a desirable thing.

[0013]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with the formula (2) which forms a polymer principal chain, the acrylic ester expressed with a formula (2-1) (meta) is mentioned.

[Formula 10]



R, X, Y, and R¹ in a formula (2-1) are the same as that of it of a formula (2).

A methylene group, ethylene, and a propylene radical are mentioned as a divalent organic radical of the carbon numbers 1-3 expressed with X and Y in a formula (2-1).

as three -COOR(s) expressed with R¹ in a formula (2-1) -- the alkyl group of a hydrogen atom or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, or the alicyclic alkyl group of carbon numbers 3-20 -- expressing -- the inside of three R¹ -- at least one -- a hydrogen atom -- not but -- and when X is single bond, at least one of three Y is the divalent organic radical of carbon numbers 1-3.

As an alkyl group of the shape of a straight chain of the above-mentioned carbon numbers 1-4 in R³, and the letter of branching, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, and t-butyl can be illustrated.

moreover, as an alicyclic alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 3-20 - The cycloalkyl radical expressed with C_nH_{2n-1} (n is the integer of 3-20), For example, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, A cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, etc. Moreover, a polycyclic mold alicyclic alkyl group, For example, a bicyclo [2.2.1] heptyl radical and tricyclo [5. 2.1.0², 6] decyl group, Tetracyclo [6. Radicals which permuted a part of cycloalkyl radical or polycyclic mold alicyclic alkyl group by one or more sorts of the shape of a straight chain, the letter of branching, or an annular alkyl group or one or more pieces, such as 2.13, 6.02, 7] dodecanyl radical, and an adamantyl radical, are mentioned.

As for at least one of three R¹, in a formula (2-1), it is desirable that they are a hydroxyl group, a cyano group, or three -COOR(s). Moreover, in a formula (2-1), when X is single bond, at least one of three Y is the divalent organic radical of carbon numbers 1-3, and it is mentioned that at least one of three R¹ is a hydroxyl group, a cyano group, or three -COOR(s).

[0014]

A desirable monomer is listed to below in the monomer expressed with the formula (2-1) which produces the repeat unit expressed with the formula (2) which forms a polymer principal chain.

Acrylic-acid 3-hydroxy adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-cyano adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-carboxyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methoxycarbonyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-hydroxymethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-hydroxymethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-carboxyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-methoxycarbonyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano adamantane-1-IRUESUTERU, an acrylic acid (meta) 3, 5-dicyano adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-carboxyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-methoxycarbonyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicarboxyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl-5-methoxycarbonyl adamantane-1-

IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 3-methoxycarbonyl adamantane-1-IRUESUTERU, an acrylic acid (meta) 3, 5-dimethoxy carbonyl adamantane-1-IRUESUTERU, [0015]

Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-cyano-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy methyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-hydroxymethyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5-hydroxymethyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl - 5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-cyano-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicyano-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-carboxyl-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicarboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-methoxycarbonyl-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, an acrylic acid (meta) 3, 5-dimethoxy carbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, [0016]

(Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-hydroxymethyl - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) The acrylic-acid 3-carboxyl - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, the acrylic-acid (meta) 3-methoxycarbonyl - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, etc. are mentioned.

[0017]

As a desirable monomer, especially in the monomer expressed with a formula (2-1) Acrylic-acid 3-hydroxy adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano adamantane-1-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 3-carboxyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, the acrylic-acid (meta) 3-carboxyl - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, etc. are mentioned.

[0018]

In a formula (3), the univalent alicyclic hydrocarbon radical of the carbon numbers 4-20 of R₂, its derivative, or at least one are an alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R₂ joins mutually together. With the carbon atom which each has combined, as the divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative For example, bicyclo [2.2.1] heptane and tricyclo [5. 2.1.0², 6] Deccan, Tetracyclo [6. The radical which consists of radical; these alicyclic rings that consist of an alicyclic ring originating in cycloalkanes, such as 2.1.13, 6.02, 7] dodecane, a cyclobutane, a cyclopentane, and a cyclohexane, for example The radical permuted by one or more sorts of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, and t-butyl, the letter of branching, or an annular alkyl group or one or more pieces is mentioned.

[0019]

moreover, as a derivative of the univalent or divalent alicyclic hydrocarbon radical of R₂ For example, a hydroxyl; carboxyl group; oxo-radical (namely, =O set); A hydroxymethyl group, 1-hydroxyethyl radical, 2-hydroxyethyl radical, 1-hydroxypropyl radical, 2-hydroxypropyl radical, 3-hydroxypropyl radical, 2-hydroxy butyl, The hydroxyalkyl radical of the carbon numbers 1-4, such as 3-hydroxy butyl and 4-hydroxy butyl; A methoxy group, An ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, The alkoxyl group; cyano group of the carbon numbers 1-4, such as 2-methyl propoxy group, 1-methyl propoxy group, and a t-butoxy radical; A cyano methyl group, One or more sorts or the radical which it has one or more pieces is mentioned in substituents, such as a cyano alkyl group of the carbon numbers 2-5, such as 2-cyano methyl group, 3-cyano propyl group, and 4-cyano butyl.

Hydroxyl, a carboxyl group, a hydroxymethyl group, a cyano group, a cyano methyl group, etc. are

desirable among these substituents.

Moreover, as an alkyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-4 of R₂, and the letter of branching, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, t-butyl, etc. are mentioned, for example. A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, and i-propyl group are desirable among these alkyl groups.

[0020]

If a thing desirable as a functional-group side chain which forms -C₃ (R₂) in a formula (3) is illustrated, A 1-methyl-1-cyclopentyl group, a 1-ethyl-1-cyclopentyl group, A 1-methyl-1-cyclohexyl radical, a 1-ethyl-1-cyclohexyl radical, A 2-methyl adamantane-2-IRU radical, a 2-methyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-ethyl adamantane-2-IRU radical, a 2-ethyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-n-propyl adamantane-2-IRU radical, a 2-n-propyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-isopropyl adamantane-2-IRU radical, a 2-isopropyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU radical, a 2-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU radical, 8-methyl tricyclo [5. 2.1.02, a 6] deca-8-IRU radical, 8-ethyl tricyclo [5. 2.1.02, a 6] deca-8-IRU radical, 4-methyl-tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, a 7] dodeca-4-IRU radical, 4-ethyl-tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, a 7] dodeca-4-IRU radical, A 1-(bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU)-1-methylethyl radical, A 1-(tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU)-1-methylethyl radical, A 1-(tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] deca-4-IRU)-1-methylethyl radical, A 1-(adamantane-1-IRU)-1-methylethyl radical, a 1-(3-hydroxy adamantane-1-IRU)-1-methylethyl radical, 1 and 1-dicyclohexyl ethyl group, 1, and 1-JI (bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU) ethyl group, 1 and 1-JI (tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU) ethyl group, 1, and 1-JI (tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU) ethyl group, 1, and 1-JI (adamantane-1-IRU) ethyl group etc. is mentioned.

[0021]

In the monomer which produces the repeat unit expressed with the formula (3) which forms a polymer principal chain, a suitable example is given to below.

Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclopentyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclopentyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclohexyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclohexyl ester, (Meta) Acrylic-acid 2-methyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-methyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-ethyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-ethyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-n-propyl-adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-n-propyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-isopropyl adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-isopropyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-methyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 8-methyl tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 8-ethyl tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 4-methyl tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 4-ethyl tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRUESUTERU, Acrylic-acid 1-(bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU)-1-methyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU)-1-methyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU)-1-methylethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(adamantane-1-IRU)-1-methylethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(3-hydroxy adamantane-1-IRU)-1-methylethyl ester, (Meta) An acrylic acid 1, 1-dicyclohexyl ethyl ester, an acrylic acid (meta) 1, 1-JI (bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU) ethyl ester, (Meta) An acrylic acid 1, 1-JI (tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU) ethyl ester, (Meta) (Meta) An acrylic acid 1, 1-JI (tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU) ethyl ester, an acrylic acid (meta) 1, and 1-JI (adamantane-1-IRU) ethyl ester are mentioned.

[0022]

In the monomer which gives the repeat unit expressed with the formula (3) which forms the above-mentioned polymer principal chain, as a suitable monomer especially Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclopentyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclopentyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclohexyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclohexyl ester, (Meta) Acrylic-acid 2-methyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-ethyl adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 2-n-pro BIRUADAMANTAN-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-isopropanal BIRUADAMANTAN-2-IRUESUTERU, and acrylic-acid (meta) 1-(adamantane-1-IRU)-1-methylethyl ester are mentioned. These can be used even if it mixes, even when it is independent.

[0023]

The acrylic (meta) polymer of this invention can include the repeat unit of further others in addition to the above-mentioned repeat unit (1), a repeat unit (2), and a repeat unit (3). As a monomer which gives other repeat units, for example Acrylamide (meta), N and N-dimethyl (meta) acrylamide, a croton amide, a

mallein amide, Partial saturation amide compounds, such as a fumaric amide, mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, and an ITAKON amide; Methylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-hexane JIORUJI (meta) acrylate, Polyfunctional monomers, such as 1, 2-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 3-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 4-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, and tricyclo deca nil JIMECHIRORUJI (meta) acrylate, are mentioned.

[0024]

As for the acrylic (meta) polymer of this invention, it is desirable to constitute per the above-mentioned repeat unit (1), a repeat unit (2), and repeat (3). The blending ratio of coal a repeat unit (1) -- 20 - 70-mol % -- desirable -- 30 - 60-mol % --; repeat unit (2) -- 5 - 40-mol % -- desirable -- 5 - 25-mol % --; repeat unit (3) -- 20 - 50-mol % -- it is 30 - 45-mol % preferably.

The content of a repeat unit (1) is the inclination for the development nature as a resist to fall, in less than [20 mol %], and when the content of a repeat unit (1) surpasses 70-mol %, it is in the inclination for degradation of resolution and the solubility to a resist solvent to fall. The content of a repeat unit (2) is the inclination for the definition as a resist to deteriorate, in less than [5 mol %], and when the content of a repeat unit (2) surpasses 40-mol %, it is in the inclination for the development nature as a resist to fall. The content of a repeat unit (3) is the inclination for definition to deteriorate, in less than [20 mol %], and when the content of a repeat unit (3) surpasses 50-mol %, it is in the inclination for development nature to fall.

[0025]

(Meta) Radical polymerization initiators, such as hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide, and an azo compound, are used for an acrylic polymer for the mixture of the monomer for example, corresponding to each repeat unit, and it can manufacture them by carrying out a polymerization under existence of a chain transfer agent and in a suitable solvent if needed.

As a solvent used for the above-mentioned polymerization, for example A cyclohexane, cycloheptane, Cycloalkanes, such as cyclooctane, a decalin, and norbornane; Ethyl acetate, Alkyl lactone [, such as saturation carboxylate; gamma-butyrolactone], such as n-butyl acetate, acetic-acid i-butyl, methyl propionate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; 2-butanone, Cycloalkyl ketones [, such as an alkyl ketones; cyclohexanone,], such as 2-heptanone and methyl isobutyl ketone; alcohols, such as 2-propanol and propylene glycol monomethyl ether, etc. are mentioned.

These solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

Moreover, 40-120 degrees C of reaction temperature in the above-mentioned polymerization are usually 50-100 degrees C preferably, and reaction time is usually 1 - 24 hours preferably for 1 to 48 hours.

[0026]

As for the acrylic (meta) polymer of this invention having few impurities, such as a halogen and a metal, it is desirable that a residual monomer and an oligomer component are 0.1 % of the weight etc. below in a default, for example, HPLC, with a natural thing, and the radiation-sensitive constituent which can be used as a resist which the sensibility as a resist, resolution, process stability, a pattern configuration, etc. are not only further improvable, but does not have aging, such as a foreign matter in liquid and sensibility, by that cause is obtained.

(Meta) As a purification method of an acrylic polymer, the following approaches are mentioned, for example. The approach change a metal into a chelate condition and aqueous acids, such as an approach, oxalic acid, a sulfonic acid, etc. to which the metal in a resin solution is made to stick using a F-potential filter as an approach of removing impurities, such as a metal, remove it by washing a resin solution etc. is mentioned. moreover, as an approach of removing a residual monomer and an oligomer component below to default value The **** extraction method which removes a residual monomer and an oligomer component by combining rinsing and a suitable solvent, The purification approach in solution conditions, such as ultrafiltration which carries out extract removal only of the following [specific molecular weight], (Meta) There is the purification approach in the solid state of a poor solvent washing the polymer slurry carried out the reprecipitating method [for removing a residual monomer etc.] and ** exception by making a polymer solidify in a poor solvent by an acrylic polymer solution being dropped at a poor solvent. Moreover, these approaches are also combinable. It is influenced by the physical properties of the acrylic (meta) polymer to refine etc. as a poor solvent used for the above-mentioned reprecipitating method, and cannot generally *****. Suitably, a poor solvent is selected.

[0027]

(Meta) the polystyrene equivalent weight average molecular weight (it is hereafter called "Mw" for short) by the gel permeation chromatography (GPC) of an acrylic polymer -- usually -- 1,000-300,000 -- desirable --

2,000-200,000 -- it is 3,000-100,000 still more preferably. In this case, when there is an inclination for the thermal resistance as a resist to fall [Mw of an acrylic (meta) polymer] less than by 1,000 and 300,000 is surpassed on the other hand, there is an inclination for the development nature as a resist to fall. moreover, the ratio (Mw/Mn) of Mw of an acrylic (meta) polymer, and the polystyrene conversion number average molecular weight (it is hereafter called "Mn" for short) by gel permeation chromatography (GPC) -- usually -- 1-5 -- it is 1-3 preferably.

[0028]

In this invention, an acrylic (meta) polymer is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

Moreover, although this (meta) acrylic polymer is alkali insolubility or alkali poor solubility, it serves as alkali soluble according to an operation of an acid. Therefore, it is suitable as acid dissociation nature machine content resin used for a radiation-sensitive resin constituent.

[0029]

A radiation-sensitive resin constituent is obtained by combining with the acid generator which is the component which generates an acid by the exposure of a radiation, using the above-mentioned (meta) acrylic polymer as acid dissociation nature machine content resin.

As an acid generator, sulfone compounds, such as onium salt, such as sulfonium salt and iodonium salt, an organic halogenated compound, disulfon, and diazomethane sulfones, can be mentioned.

As a thing desirable as an acid generator, triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, Triphenylsulfonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Triphenylsulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, Triphenylsulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Triphenylsulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, Triphenylsulfonium salt compounds, such as Triphenylsulfonium N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, and triphenylsulfonium camphor sulfonate;

[0030]

4-cyclohexyl FENIRUJIFENIRU sulfonium trifluoromethane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl SURUHONIUMUNONAFURUORO-n-butane sulfonate, 4-cyclohexyl FENIRUJIFENIRU sulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl sulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl sulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl sulfonium N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl sulfonium salt compounds, such as 4-cyclohexyl FENIRUJIFENIRU sulfonium camphor sulfonate;

[0031]

4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium NONAFURUORO-n-butane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, 4-t - Buthylphenyl diphenyl sulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium salt compounds, such as 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, and 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium camphor sulfonate;

[0032]

Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium trifluoromethane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, The Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium salt compounds, such as Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, and Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium camphor sulfonate;

[0033]

Diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, diphenyliodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Diphenyliodonium perfluoro-n-octane sulfonate, Diphenyliodonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Diphenyliodonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, Diphenyliodonium salt compounds, such as Diphenyliodonium N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, and diphenyliodonium camphor sulfonate;

[0034]

Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium perfluoro-n-octane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl)

iodonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium salt compounds, such as bis(4-t-buthylphenyl) iodonium N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, and bis(4-t-buthylphenyl) iodonium camphor sulfonate;

[0035]

1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro CHIOFENIUMU trifluoromethane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, 1 - (4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) Tetrahydro thio FENIUMU 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU salt compounds, such as 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro CHIOFENIUMU camphor sulfonate;

[0036]

1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro CHIOFENIUMU trifluoromethane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, 1 - (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) Tetrahydro thio FENIUMU 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU N, N'-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU salt compounds, such as 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro CHIOFENIUMU camphor sulfonate;

[0037]

N-(trifluoromethane sulfonyloxy) succinimide, N-(nona fluoro-n-butane sulfonyloxy) succinimide, N-(perfluoro-n-octane sulfonyloxy) succinimide, N-(2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonyloxy) succinimide, Succinimides compounds, such as N-(2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonyloxy) succinimide and N-(camphor sulfonyloxy) succinimide;

[0038]

The N-(trifluoromethane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(nona fluoro-n-butane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(perfluoro-n-octane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The bicyclo [2.2.1] hept-5-ens -2, such as the N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2 and 3-dicarboxyimide, 3-dicarboxyimide compound, etc. are mentioned.

[0039]

In this invention, an acid generator is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. the acrylic (meta) polymer 100 weight section from a viewpoint from which the amount of the acid generator used secures the sensibility and development nature as a resist -- receiving -- usually -- 0.1 - 30 weight section -- it is 0.1 - 20 weight section preferably. In this case, there is an inclination which becomes [the amount of the acid generator used] the transparency over a radiation falling and being able to be hard to obtain a rectangular resist pattern if there is an inclination for sensibility and development nature to fall, under in the 0.1 weight section and 30 weight sections are surpassed on the other hand.

[0040]

Various kinds of additives, such as an acid diffusion control agent, an alicycle group additive which has an acid dissociation nature machine, an alicycle group additive which does not have an acid dissociation nature machine, a surfactant, and a sensitizer, can be blended with the radiation-sensitive resin constituent of this invention if needed.

The above-mentioned acid diffusion control agent is a component which has the operation which controls the diffusion phenomenon in the resist coat of the acid produced from an acid generator by exposure, and controls the chemical reaction in a non-irradiating field which is not desirable.

While the storage stability of the radiation-sensitive resin constituent obtained by blending such an acid diffusion control agent improves and the resolution as a resist improves further, line breadth change of the resist pattern by fluctuation of the length soaking time (PED) from an exposure to a development can be

suppressed, and the constituent which was extremely excellent in process stability is obtained.

As the above-mentioned acid diffusion control agent, the nitrogen-containing organic compound from which basicity does not change with the exposures or heat-treatment in the formation process of a resist pattern is desirable.

[0041]

As such a nitrogen-containing organic compound, a "tertiary amine compound", an "amide group content compound", "the 4th class ammonium hydroxide compound", a "nitrogen-containing heterocyclic compound", etc. are mentioned.

As a "tertiary amine compound", for example Triethylamine, tree n propylamine, Tree n butylamine, tree n-pentylamine, tree n-hexylamine, A tree n-heptyl amine, a tree n-octyl amine, a tree n-nonyl amine, A tree n-DESHIRU amine, cyclohexyl dimethylamine, dicyclohexyl monomethylamine, The Tori (cyclo) alkylamines, such as tricyclo hexylamine; An aniline, N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 2, 6-dimethylaniline, 2, 6-diisopropyl aniline, a diphenylamine, a triphenylamine, aromatic amine [, such as a naphthylamine,]; -- alkanolamine [, such as triethanolamine and diethanolamine,]; -- N, N, N', and N' - tetramethylethylenediamine -- N, N, N', N'-tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine, 1, 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene tetramethylenediamine, A 2 and 2-bis(4-aminophenyl) propane, a 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1 and 4-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, and 3-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, the bis(2-dimethylaminoethyl) ether, the bis(2-diethylaminoethyl) ether, etc. are mentioned.

[0042]

As an "amide group content compound", for example A N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-octyl amine, An N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-nonyl amine, a N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-DESHIRU amine, N-t-butoxy cull BONIRUJI cyclohexylamine, an N-t-butoxycarbonyl-1-adamantyl amine, An N-t-butoxycarbonyl-N-methyl-1-adamantyl amine, An N and N-G t-butoxycarbonyl-1-adamantyl amine, N, an N-G t-butoxycarbonyl-N-methyl-1-adamantyl amine, N-t-butoxycarbonyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, N, and N'- G t-butoxy KARUBONIRUHEKISA methylene diamine, N and N', N'-tetra--t-butoxy KARUBONIRUHEKISA methylene diamine, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 7-diamino heptane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 8-diamino octane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 9-diamino nonane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 10-diamino decane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 12-diamino dodecane, N, N'-G t-butoxycarbonyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, An N-t-butoxy cull BONIRUBENZU imidazole, N-t-butoxycarbonyl-2-methylbenzimidazol, Others [amino compounds /, such as N-t-butoxycarbonyl-2-phenyl benzimidazole / N-t-butoxycarbonyl group content], A formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, a propione amide, a benzamide, a pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, etc. are mentioned.

[0043]

As "the 4th class ammonium hydroxide compound", tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, tetra--n-propyl ammonium hydroxide, tetra--n-butyl ammonium hydroxide, etc. are mentioned, for example.

As a "nitrogen-containing heterocyclic compound", for example An imidazole, 4-methyl imidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Imidazole derivatives, such as benzimidazole 2-phenyl benzimidazole; A pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethylpyridine, 4-ethyl pyridine, 2-phenyl pyridine, 4-phenyl pyridine, a 2-methyl-4-phenyl pyridine, Nicotine, a nicotinic acid, nicotinamide, a quinoline, 4-hydroxyquinoline, Pyridines, such as 8-oxyquinoline and an acridine; Others [piperazines /, such as a piperazine and 1-(2-hydroxyethyl) piperazine,], Pyrazine, a pyrazole, pyridazine, kino ZARIN, a pudding, a pyrrolidine, Piperidine, 3-piperidino -1, 2-propanediol, morpholine, 4-methyl morpholine, 1, 4-dimethyl piperazine, 1, and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane etc. is mentioned.

[0044]

A tertiary amine compound, an amide group content compound, and a nitrogen-containing heterocyclic compound are desirable among the above-mentioned nitrogen-containing heterocyclic compounds, and N-t-butoxycarbonyl group content amino compound is desirable in an amide group content compound, and imidazole derivatives are desirable in a nitrogen-containing heterocyclic compound.

[0045]

The above-mentioned acid diffusion control agent is independent, or can mix and use two or more sorts. The loadings of an acid diffusion control agent are below 5 weight sections still more preferably below 10

weight sections preferably usual and below 15 weight sections to the acrylic (meta) polymer 100 weight section. In this case, when the loadings of an acid diffusion control agent surpass 15 weight sections, there is an inclination for the sensibility as a resist and the development nature of the radiation irradiation section to fall. In addition, there is a possibility that the pattern configuration and dimension fidelity as a resist may fall that the loadings of an acid diffusion control agent are under the 0.001 weight section depending on process conditions.

[0046]

Moreover, the alicycle group additive which has an acid dissociation nature machine, or the alicycle group additive which does not have an acid dissociation nature machine is a component which shows the operation which improves further an adhesive property with dry etching resistance, a pattern configuration, and a substrate etc.

As such an alicycle group additive, for example 1-adamantane carboxylic-acid t-butyl, 1-adamantane carboxylic-acid t-butoxy carbonylmethyl, 1-adamantane carboxylic-acid alpha butyrolactone ester, 1, 3-adamantane dicarboxylic acid G t-butyl, 1-adamantane acetic-acid t-butyl, 1-adamantane acetic-acid t-butoxy carbonylmethyl, 1, 3-ADAMANTANJI acetic-acid G t-butyl, Adamantane derivatives, such as 2, the 5-dimethyl -2, and 5-JI (adamanthyl carbonyloxy) hexane; Deoxycholic acid t-butyl, Deoxycholic acid t-butoxy carbonylmethyl, deoxycholic acid 2-ethoxyethyl, Deoxycholic acid 2-cyclohexyloxy ethyl, deoxycholic acid 3-oxocyclohexyl, Deoxycholate, such as deoxycholic acid tetrahydropyranyl and deoxycholic acid mevalonolactone ester; Lithocholic acid t-butyl, Lithocholic acid t-butoxy carbonylmethyl, lithocholic acid 2-ethoxyethyl, Lithocholic acid 2-cyclohexyloxy ethyl, lithocholic acid 3-oxocyclohexyl, Lithocholic acid ester, such as lithocholic acid tetrahydropyranyl and lithocholic acid mevalonolactone ester; Adipic-acid dimethyl, Alkyl carboxylate, such as adipic-acid diethyl, adipic-acid dipropyl, adipic-acid di-n-butyl, and di-t-butyl adipate, is mentioned.

These alicycle group additives are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of an alicycle group additive are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections to the acrylic (meta) polymer 100 weight section. In this case, when the loadings of an alicycle group additive surpass 50 weight sections, there is an inclination for the thermal resistance as a resist to fall.

[0047]

Moreover, the surfactant as an additive is a component which shows the operation which improves spreading nature, striae SHON, development nature, etc.

As such a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene oleyl ether, Polyoxyethylene n-octyl phenyl ether, the polyoxyethylene n-nonylphenyl ether, By the following trade name besides the Nonion system surfactants, such as a polyethylene-glycol JIRAU rate and polyethylene-glycol distearate KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) and poly flow No.75 -- said -- No.95 (product made from Kyoeisha Chemistry) -- EFUTOPPU EF301, said EF303, said EF352 (product made from TOKEMU Products), the megger facsimile F171 -- said -- F173 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) -- Fluorad FC430, said FC431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710, and Sir chlorofluorocarbon S-382 -- said -- SC-101 -- said -- SC-102 -- said -- SC-103 -- said -- SC-104 -- said -- SC-105 -- said -- SC-106 (Asahi Glass Co., Ltd. make) etc. is mentioned.

These surfactants are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a surfactant are usually below 2 weight sections to the acrylic (meta) polymer 100 weight section.

[0048]

Moreover, the sensitizer as an additive absorbs the energy of a radiation, transmits the energy to an acid generator, shows the operation which increases the amount of generation of an acid by that cause, and has the effectiveness of raising the sensibility over which only a radiation-sensitive resin constituent is covered. As such a sensitizer, carbazoles, benzophenones, roses bengal, anthracene, phenols, etc. are mentioned, for example.

These sensitizers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a sensitizer are below 50 weight sections preferably to the acrylic (meta) polymer 100 weight section.

Furthermore, as additives other than the above, an antihalation agent, an adhesion assistant, a preservation stabilizing agent, a defoaming agent, etc. are mentioned.

[0049]

After usually dissolving in a solvent so that total-solids concentration may usually become 5 - 25 % of the weight preferably three to 50% of the weight on the occasion of the use, the radiation-sensitive resin constituent of this invention is filtered with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, and is prepared as a constituent solution.

As a solvent used for preparation of the above-mentioned constituent solution For example, the ketones of the shape of a straight chain, such as 2-pentanone, 2-hexanone, 2-heptanone, and 2-octanone, and the letter of branching; Cyclopentanone, Annular ketones, such as a cyclohexanone; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate; 2-hydroxy methyl propionate, 2-hydroxy propionic-acid alkyls, such as 2-hydroxy ethyl propionate; 3-methoxy methyl propionate, Others [alkyls /, such as 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, and 3-ethoxy ethyl propionate, / 3-alkoxy propionic-acid],

[0050]

Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol wood ether, diethylene-glycol diethylether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, n-butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, N-methyl pyrrolidone, gamma-butyrolactone, etc. are mentioned.

[0051]

These solvents are independent, or although two or more sorts can be mixed and used, it is desirable to contain at least one sort chosen from propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, 2-heptanone, a cyclohexanone, gamma-butyrolactone, 2-hydroxy ethyl propionate, and 3-ethoxy ethyl propionate.

[0052]

Especially the radiation-sensitive resin constituent of this invention is useful as a chemistry magnification mold resist. It is useful as a resist which can reduce the roughness of the pattern side attachment wall after development especially.

In a chemistry magnification mold resist, according to an operation of the acid generated from the acid generator by radiation irradiation, the acid dissociation nature machine in resin dissociates, and a carboxyl group is produced, consequently the solubility over the alkali developer of the exposure section of a resist becomes high, and this exposure section is dissolved by the alkali developer, it is removed, and the resist pattern of a positive type is obtained.

In case a resist pattern is formed from the radiation-sensitive resin constituent of this invention, after forming a resist coat and heat-treating beforehand by the case by applying a constituent solution on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, with proper spreading means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, (henceforth "PB"), this resist coat is irradiated so that a predetermined resist pattern may be formed. Although X-rays, such as charged-particle lines, such as far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), F2 excimer laser (wavelength of 157nm), and EUVs (extreme ultraviolet rays, wavelength of 13nm, etc.), and an electron ray, and a synchrotron radiation line, etc. can be used as a radiation used in that case, for example, choosing them suitably, far ultraviolet rays and an electron ray are [among these] desirable. Moreover, exposure conditions, such as an exposure, are suitably selected according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of each additive, etc.

In this invention, in order to be stabilized and to form a highly precise detailed pattern, heat-treating after an exposure (henceforth "PEB") is desirable. By this PEB, the dissociative reaction of the acid dissociation nature organic radical in an acrylic (meta) polymer advances smoothly. Although the heating conditions of PEB change with the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, they are usually 50-170 degrees C preferably 30-200 degrees C.

[0053]

In order to pull out the potentia of a radiation-sensitive resin constituent in this invention to the maximum extent, For example, in order to prevent the effect of the basic impurity which can also form the antireflection film of an organic system or an inorganic system on the substrate used, and is contained in an environmental ambient atmosphere as indicated by JP,6-12452,B etc., For example, a protective coat can also be prepared on a resist coat, or these techniques can also be used together as indicated by JP,5-188598,A etc.

Subsequently, a predetermined resist pattern is formed by developing the irradiated resist coat using an alkali developer.

As the above-mentioned alkali developer, the alkaline water solution which dissolved tetramethylammonium hydroxide, for example is desirable.

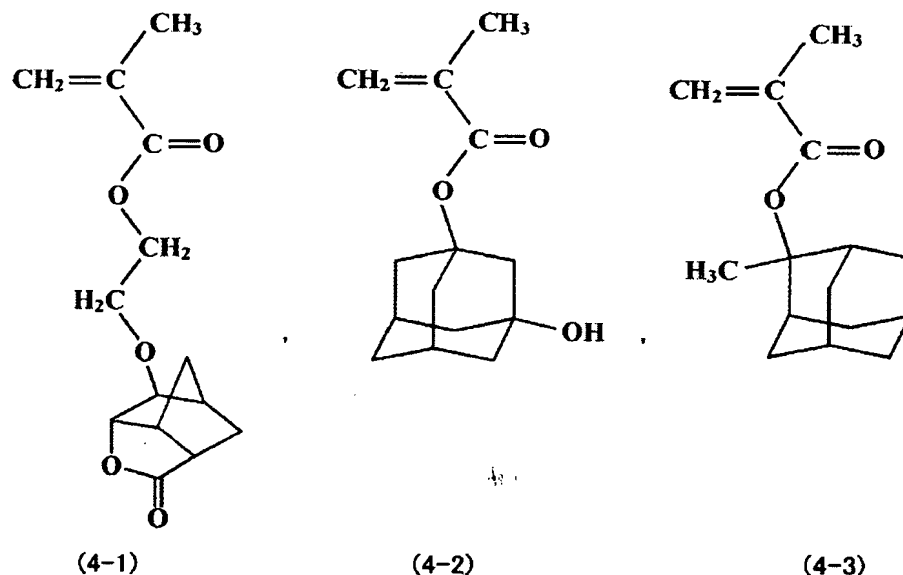
The concentration of the alkaline above-mentioned water solution is usually 10 or less % of the weight. In this case, the non-irradiating section is [a possibility of dissolving in a developer] and is not desirable,

either, if the concentration of an alkaline water solution surpasses 10 % of the weight. Moreover, optimum dose addition of the surfactant etc. can also be carried out at the alkaline above-mentioned water solution. In addition, after developing negatives with an alkali developer, generally it washes with water and dries.

[Example]

Example 1

[Formula 11]



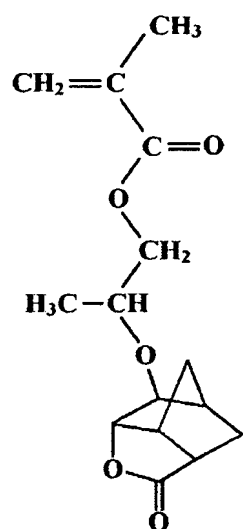
1000ml which dissolved 48.12g (4-1) (45-mol%) of compounds, 14.24g (4-2) (15-mol%) of compounds, and 37.64g (4-3) (40-mol%) of compounds in 2-butanone 200g, prepared the monomer solution which supplied azobisiso valeric-acid methyl 3.70g further, and supplied 100g 2-butanone. The nitrogen purge of the three necked flask is carried out for 30 minutes. It heated at 80 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 6 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a ** exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the ** exception on the slurry, it carried out the ** exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the polymer of white powder was obtained (75g, 75% of yield). The content of the repeat unit as which Mw is 10500 and is expressed with a compound (4-1), a compound (4-2), and a compound (4-3), and each repeat unit of this polymer was the copolymer of 45.6:15.2:39.2 (mol%). Let this polymer be an acrylic (meta) polymer (A-1).

In this invention, using the GPC column (G2000HXL 2 G3000HXL 1 ** [G4000HXL 1]) by TOSOH CORP., Mw(s) are analysis conditions with a flow rate tetrahydrofuran [a part for /and the elution solvent tetrahydrofuran of 1.0ml], and a column temperature of 40 degrees C, and were measured with the gel permeation chromatography (GPC) which makes mono dispersion polystyrene a criterion.

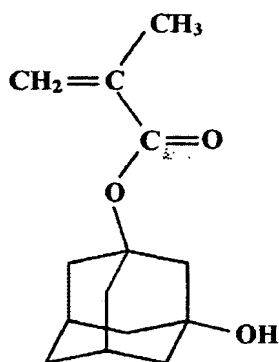
[0054]

Example 2

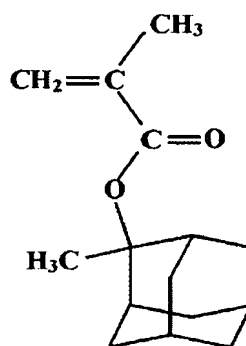
[Formula 12]



(5-1)



(5-2)



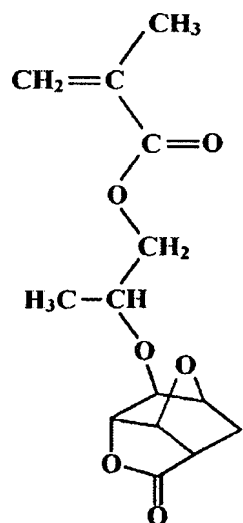
(5-3)

49.41 g (5-1) (45-mol%) of compounds, 13.88 g (5-2) (15-mol%) of compounds, and 36.71 g (5-3) (40-mol%) of compounds are dissolved in 2-butanone 200g, the monomer solution which supplied azobisiso valeric-acid methyl 3.61g further is prepared, and the nitrogen purge of the 1000ml three necked flask which supplied 100g 2-butanone is carried out for 30 minutes. It heated at 80 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 6 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a ** exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the ** exception on the slurry, it carried out the ** exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the polymer of white powder was obtained (76g, 76% of yield). The content of the repeat unit as which Mw is 11000 and is expressed with a compound (5-1), a compound (5-2), and a compound (5-3), and each repeat unit of this polymer was the copolymer of 45.5:15.4:39.1 (mol%). Let this polymer be an acrylic (meta) polymer (A-2).

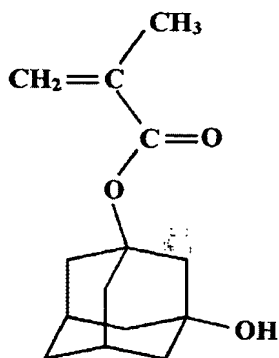
[0055]

Example 3

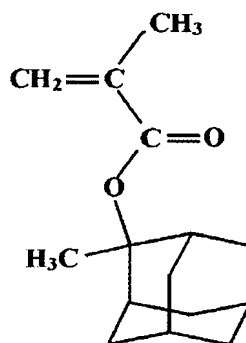
[Formula 13]



(6-1)



(6-2)



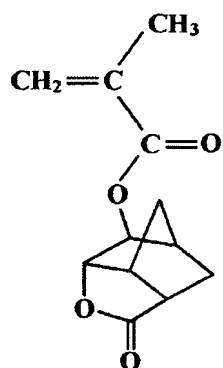
(6-3)

49.58g (6-1) (45-mol%) of compounds, 13.83g (6-2) (15-mol%) of compounds, and 36.58g (6-3) (40-mol%) of compounds are dissolved in 2-butanone 200g, the monomer solution which supplied azobisiso valeric-acid methyl 3.59g further is prepared, and the nitrogen purge of the 1000ml three necked flask which supplied 100g 2-butanone is carried out for 30 minutes. It heated at 80 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 6 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a ** exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the ** exception on the slurry, it carried out the ** exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the polymer of white powder was obtained (77g, 77% of yield). The content of the repeat unit as which Mw is 10100 and is expressed with a compound (6-1), a compound (6-2), and a compound (6-3), and each repeat unit of this polymer was the copolymer of 49.6:15.1:35.3 (mol%). Let this polymer be an acrylic (meta) polymer (A-3).

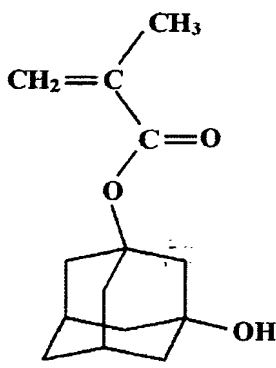
[0056]

The example 1 of a comparison

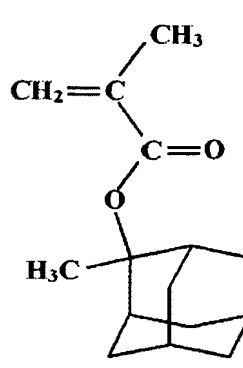
[Formula 14]



(7-1)



(7-2)



(7-3)

Methacrylic-acid 2-methyl adamantane -2 - IRUESUTERU(7-3) 50.55g (50-mol%), 23.97g (25-mol%) of repeat units expressed with methacrylic-acid 3-hydroxy adamantane-1-IRUESUTERU (7-2) 25.49g (25-mol%) and a compound (7-1) is dissolved in 2-butanone 200g. The monomer solution which furthermore supplied azobisiso valeric-acid methyl 3.97g is prepared, and the nitrogen purge of the three necked flask of 1000mL(s) which supplied 100g 2-butanone is carried out for 30 minutes. It heated at 80 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 5 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a ** exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the ** exception on the slurry, it carried out the ** exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the resin of white powder was obtained (74g, 74% of yield). The content of the repeat unit as which Mw is 9800 and is expressed with methacrylic-acid 2-methyl adamantane-2-IRUESUTERU, methacrylic-acid 3-hydroxy adamantane-1-IRUESUTERU, and a compound (7-1), and each repeat unit of this resin was the copolymer of 45.2:25.6:29.2 (mol%). Let this polymer be an acrylic (meta) polymer (A-4).

[0057]

The solubility over a propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent was evaluated about the ** (meta) acrylic polymer obtained in examples 1-3 and the example 1 of a comparison. The evaluation approach produced 5 of each polymer, and a 10 or 15-% of the weight propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solution, and checked the solubility visually. The case where "fitness" and precipitate were visually seen in

the case of being transparent was made into the "defect." A result is shown in Table 1.
[Table 1]

		濃度(重量%)		
		5	10	15
実施例	1	良好	良好	良好
	2	良好	良好	良好
	3	良好	良好	良好
比較例	1	不良	良好	良好

[0058]

An example 4 - an example 6, the example 2 of a comparison

It blended at a rate which shows each polymer obtained in the example 1 - the example 3, and the example 1 of a comparison, the acid generator shown below, and other components in Table 2, and each radiation-sensitive resin constituent solution was obtained. Various evaluations were performed about the obtained radiation-sensitive resin constituent solution. An evaluation result is shown in Table 3. Here, the section is weight criteria unless it mentions specially.

Acid generator (B)

(B-1): Triphenylsulfonium nona fluoro-n-butane sulfonate

Acid diffusion control agent (C)

(C-1): Triethanolamine

Solvent (D)

(D-1): Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate

(D-2): Cyclohexanone

The evaluation approach

(1) Sensibility :

When exposing in the ArF light source, the silicone wafer (ARC29) in which ARC29 (Brewer Science) (shrine make) film of 780A of thickness was formed on the wafer front face is used. The NIKON ArF excimer laser aligner (numerical aperture 0.55) was used for the resist coat of 0.34 micrometers of thickness which formed by performing PB on the conditions which apply a class product solution with a spin coat on a substrate, and show it in Table 3 on a hot plate, and it exposed through the mask pattern. Then, after performing PEB on the conditions shown in Table 3, with 2.38% of the weight of the tetramethylammonium hydroxide water solution, at 25 degrees C, negatives were developed for 60 seconds, and it rinsed, it dried, and the resist pattern of a positive type was formed. At this time, light exposure which forms Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) with a line breadth of 0.16 micrometers in the line breadth of 1 to 1 was made into the optimal light exposure, and this optimal light exposure was made into sensibility.

(2) Resolution :

The dimension of minimum Rhine - and - tooth-space pattern which are resolved with the optimal light exposure was made into resolution.

(3) Rate of a radiopacity :

The constituent solution was applied with the spin coat on quartz glass, and about the resist coat of 0.34 micrometers of thickness which formed by performing between [PB] the conditions shown in Table 3 on the hot plate held on the temperature conditions shown in Table 3, from the absorbance in the wavelength of 193nm, the rate of a radiopacity was computed and it considered as the scale of the transparency in an far-ultraviolet-rays field.

(4) Roughness of a pattern side attachment wall :

In observation of 160nm1L/1S pattern resolved with the optimal light exposure, when having observed from the pattern upper part by Hitachi length measurement SEM:S9220, and line breadth was observed on the point of arbitration and the measurement dispersion was expressed by three sigmas, the defect and the case of less than 10nm were expressed for the case where the value is 10nm or more as it is good.

[0059]

[Table 2]

		(A) 樹脂(部)	(B) 酸発生剤(部)	(C) 酸拡散制御剤(部)	(D) 溶剤(部)
実施例	4	A-1 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	5	A-2 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	6	A-3 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
比較例	2	A-4 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (450) , D-2 (150)

[0060]

[Table 3]

		膜厚 (nm)	基板	PB		PEB		透過率 (%)	感度 (J/m ²)	解像度 (μ m)	パターン側壁 のラフネス
				温度(°C)	時間(秒)	温度(°C)	時間(秒)				
実施例	4	0.34	ARC29	130	90	130	90	70	455	0.15	良好
	5	0.34	ARC29	130	90	100	90	71	470	0.15	良好
	6	0.34	ARC29	130	90	120	90	71	430	0.15	良好
比較例	2	0.34	ARC29	130	90	130	90	69	522	0.16	不良

[0061]

[Effect of the Invention]

The radiation-sensitive resin constituent of this invention as a chemistry magnification mold resist which induces an activity radiation and the far ultraviolet rays especially represented by the ArF excimer laser (wavelength of 193nm) The transparency over a radiation is high. Moreover, sensibility, resolution, dry etching resistance, In the first place, the solubility to a resist solvent is very high not only having the fundamental engine performance as a resist also with a good pattern configuration but in the first place, and it is possible to reduce the roughness of the pattern side attachment wall after development to the second. It can be used very suitable for manufacture of the semiconductor device expected that detailed-ization will progress further from now on.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-210917

(P2004-210917A)

(43) 公開日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 20/28

G03F 7/039

H01L 21/027

F1

C08F 20/28

G03F 7/039 601

H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願2002-380902(P2002-380902)

(22) 出願日

平成14年12月27日(2002.12.27)

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(74) 代理人 100100251

弁理士 和氣 操

(72) 発明者 西村 功

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
エイエスアール株式会社内

(72) 発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
エイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AB16

AC04 AC08 AD03 BE00 BE10

BG00 CB14 CB41 FA17

最終頁に続く

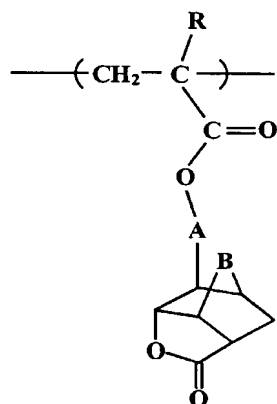
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル系重合体および感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減する感放射線性樹脂組成物に適した(メタ)アクリル系重合体を提供する。

【解決手段】下記式(1)で表される繰り返し単位を含む(メタ)アクリル系重合体。

【化1】



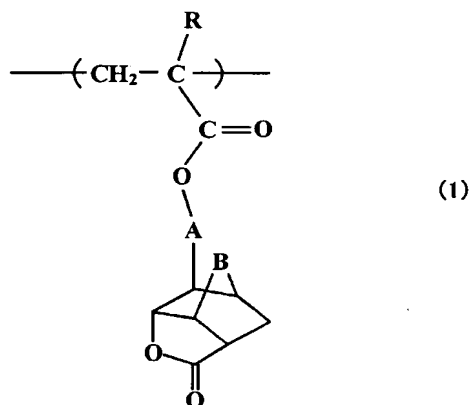
(1)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする（メタ）アクリル系重合体。

【化 1】



10

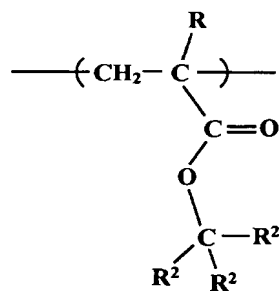
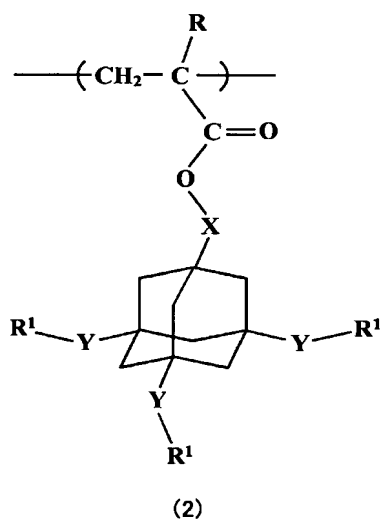
（式（１）において、 R は水素原子あるいはメチル基を表し、 B は炭素数１～３の置換基を有していてもよいアルキレン基あるいは酸素原子を表し、 A は２価の有機基を表す。）

20

【請求項 2】

前記式（１）とともに、下記式（２）および下記式（３）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項 1 記載の（メタ）アクリル系重合体。

【化 2】



30

（式（２）および式（３）において、 R は水素原子またはメチル基を表し、式（２）において、 X は単結合または炭素数１～３の２価の有機基を表し、 Y は相互に独立に単結合または炭素数１～３の２価の有機基を表し、 R^1 は相互に独立に水素原子、水酸基、シアノ基、または $-COOR^3$ 基を表し、 R^3 が水素原子あるいは炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数３～２０の脂環式のアルキル基を表し、式（３）において、 R^2 は相互に独立に炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ R^2 の少なくとも１つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか２つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^2 が炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状

40

50

のアルキル基または炭素数 4 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。
。)

【請求項 3】

アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、前記酸解離性基含有樹脂が請求項 1 または請求項 2 記載の (メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、特に KrF エキシマレーザーあるいは ArF エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用できる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では ArF エキシマレーザー (波長 193 nm)、F₂ エキシマレーザー (波長 157 nm) 等を用いた 200 nm 程度以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤とによる化学増幅効果を利用した化学増幅型感放射線性組成物が数多く提案されている。

例えば、樹脂成分として、ノルボルナン環誘導体を有する単量体ユニットを含む特定の構造を樹脂成分とするフォトレジスト用高分子化合物が知られている (特許文献 1、特許文献 2 参照)、

【0003】

【特許文献 1】

特開 2002-201232 号公報 (段落 [0010])

【特許文献 2】

特開 2002-145955 号公報 (段落 [0009])

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、半導体分野において、従来より高い集積度が求められるようになると、レジストである感放射線性樹脂組成物はより優れた解像度が必要とされるようになってきた。また、同時により微細化が進むにつれて、現像時に発生する微少な欠陥がデバイス設計において致命的な欠陥になる事例が数多く見られてきた。このような事態に対処するために、レジストとしての解像度および露光量依存性などのプロセスマージンを向上させる開発は当然進めているが、現像時に発生する微少な欠陥が構成成分である樹脂に起因すると考え、そのレジスト溶剤への溶解性を高めることも急務となってきた。現在、一般的に使用されている (メタ) アクリル系樹脂は、剛直な主鎖に剛直な側鎖がグラフト化されておりレジストに用いられる一般的な溶剤に対して、極めて溶解性が低いと考えられている。

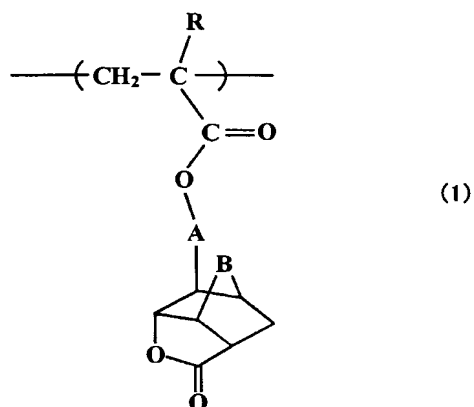
本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、特定の構造を有する (メタ) アクリル系重合体およびこの重合体を用いることにより、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減する感放射線性樹脂組成物の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の（メタ）アクリル系重合体は、下記式（１）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする。

【化３】



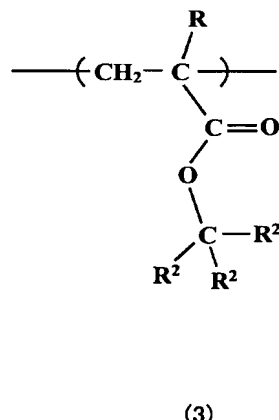
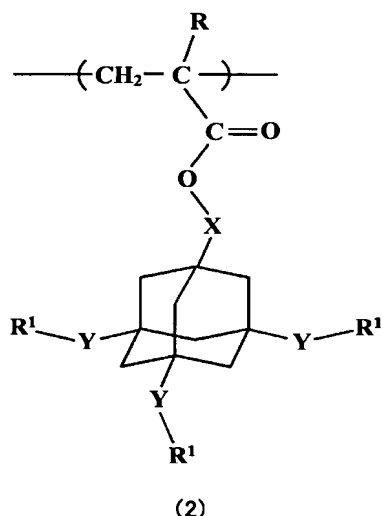
10

式（１）において、Rは水素原子あるいはメチル基を表し、Bは炭素数１～３の置換基を有していてもよいアルキレン基あるいは酸素原子を表し、Aは２価の有機基を表す。

【０００６】

また、本発明の（メタ）アクリル系重合体は、上記式（１）とともに、下記式（２）および下記式（３）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする。

【化４】



30

式（２）および式（３）において、Rは水素原子またはメチル基を表し、式（２）において、Xは単結合または炭素数１～３の２価の有機基を表し、Yは相互に独立に単結合または炭素数１～３の２価の有機基を表し、R¹は相互に独立に水素原子、水酸基、シアノ基、または-COOR³基を表し、R³が水素原子あるいは炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数３～２０の脂環式のアルキル基を表し、式（３）において、R²は相互に独立に炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつR²の少なくとも１つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか２つのR²が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR²が炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。

【０００７】

40

50

本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、上記酸解離性基含有樹脂が上記（メタ）アクリル系重合体であることを特徴とする。

【0008】

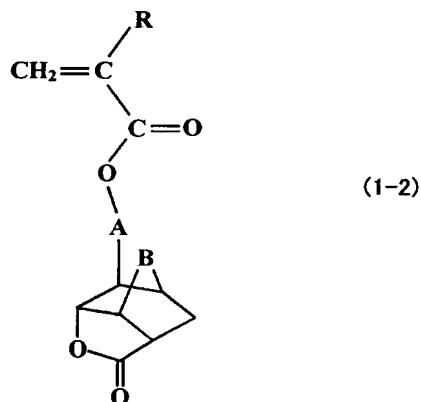
リソグラフィ技術におけるパターンの微細化が進むにつれて、現像時に発生する微少な欠陥がデバイス設計において致命的な欠陥になる事例が数多く見られるようになってきた。この原因について研究したところ、レジストである感放射線性樹脂組成物を構成する樹脂成分のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの溶剤に対する溶解性に原因があることが分かった。樹脂成分として用いられている（メタ）アクリル系樹脂は、剛直な主鎖に剛直な側鎖が形成されているため極めて溶解性が低いと考えられているが、式（1）で表される繰り返し単位を含む（メタ）アクリル系樹脂とすることにより、側鎖の剛直性を阻害することができる。その結果溶剤に対する溶解性が向上する。

【0009】

【発明の実施の形態】

重合体主鎖を形成する式（1）で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式（1-2）で表される（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

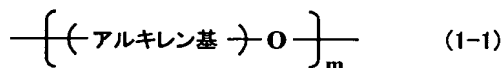
【化5】



式（1-2）におけるAおよびBは式（1）のそれと同一である。

上記式（1-2）におけるAの2価の有機基の具体例としては、下記式（1-1）で表される基が挙げられる。

【化6】



式（1-1）において、アルキレン基は、炭素数1～12を有する、直鎖状、分岐状または脂環式アルキレン基であって、mは1～3の整数を表し、上記アルキレン基に結合する酸素原子はノルボルナン環誘導体に結合する。

【0010】

上記式（1-1）におけるアルキレン基は、 $-C_nH_{2n}-$ で表されるメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、 $-C_nH_{2n-2}-$ で表される単環型の脂環式アルキレン基、 $-C_nH_{2n-4}-$ または $-C_nH_{2n-6}-$ 等で表される多環型の脂環式アルキレン基が挙げられる。mは1～3の整数を表し、好ましくは1または2である。また、式（1-1）において、アルキレン基に結合する酸素原子はノルボルナン環誘導体に結合する。

【0011】

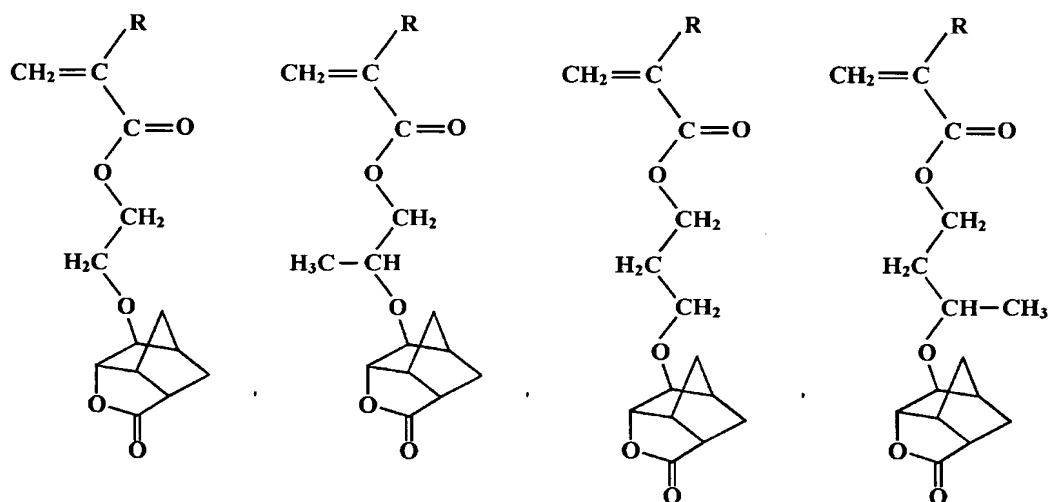
上記式(1-2)におけるBはアルキレン基あるいは酸素原子であり、アルキレン基は、炭素数1~3を有するメチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を表す。

式(1-2)より表される化合物は、例えば、(1)(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキルエステルとノルボルナンラクトンアルコールとを、ナトリウムメトキシド等の塩基の存在下に反応させる方法、(2)ノルボルナンラクトンヒドロキシアルキルエーテルと(メタ)アクリル酸クロリドとを反応させる方法等により得られる。

【0012】

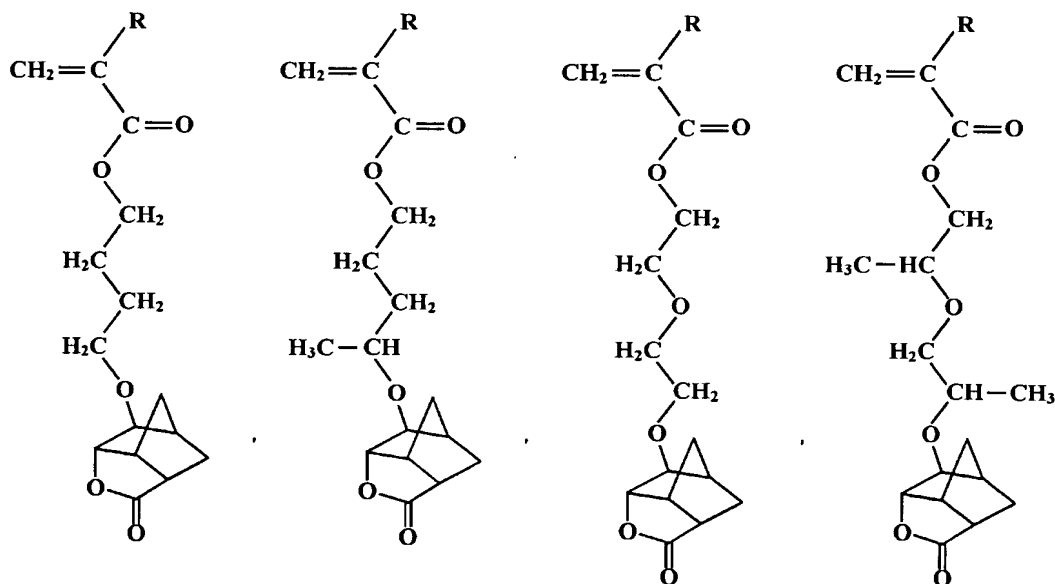
重合体主鎖を形成する式(1)で表される繰り返し単位を生じさせる式(1-2)で表される単量体の中で好ましい単量体群を以下に示す化7~化9に挙げる。

【化7】



20

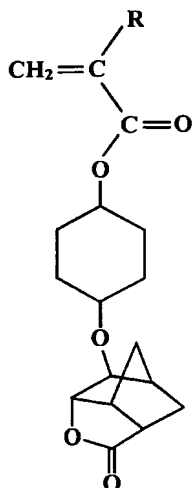
【化8】



30

40

【化9】



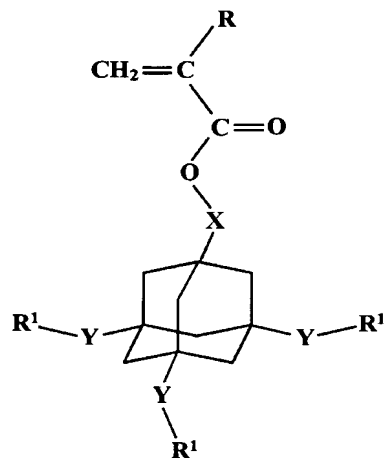
10

ここでRは水素原子、メチル基のいずれかである。また、上記単量体群において、ノルボルナン環の橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になった単量体も好ましいものとして挙げられる。

【0013】

重合体主鎖を形成する式(2)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(2-1)で表される(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【化10】



(2-1)

30

式(2-1)におけるR、X、YおよびR¹は式(2)のそれと同一である。

式(2-1)におけるXおよびYで表される炭素数1~3の2価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

40

式(2-1)におけるR¹で表される-COOR³基としては、水素原子あるいは炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3~20の脂環式のアルキル基を表し、3つのR¹のうち少なくとも1つは水素原子でなく、かつXが単結合のときは、3つのYのうち少なくとも1つは炭素数1~3の2価の有機基である。

R³における、上記炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基を例示できる。

また、上記炭素数3~20の脂環式のアルキル基としては、-C_nH_{2n-1} (nは3~20の整数)で表されるシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基

50

、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が、また、多環型脂環式アルキル基、例えばビスシクロ〔2. 2. 1〕ヘプチル基、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2. 6}〕デシル基、テトラシクロ〔6. 2. 1^{3. 6}. 0^{2. 7}〕ドデカニル基、アダマンチル基等、または、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上でシクロアルキル基または多環型脂環式アルキル基の一部を置換した基等が挙げられる。

式(2-1)において、3つのR¹のうち少なくとも1つは水酸基、シアノ基または-COOR³基であるのが好ましい。また、式(2-1)において、Xが単結合のときは、3つのYのうち少なくとも1つは炭素数1~3の2価の有機基であり、かつ、3つのR¹のうち少なくとも1つは水酸基、シアノ基または-COOR³基であるのが挙げられる。

10

【0014】

重合体主鎖を形成する式(2)で表される繰り返し単位を生じさせる式(2-1)で表される単量体の中で好ましい単量体を以下に挙げる。

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジシアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジカルボキシルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジメトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、

20

30

【0015】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-シアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジシアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5

40

50

ーメトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジカルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジメトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、

【0016】

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、等が挙げられる。

【0017】

式(2-1)で表される単量体の中で特に好ましい単量体としては、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル等が挙げられる。

【0018】

式(3)において、 R^2 の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または少なくとも1つが脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これら脂環族環からなる基を例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等が挙げられる。

【0019】

また、 R^2 の1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基(即ち、=O基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノメチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基が挙げられる。

これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

また、 R^2 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル

10

20

30

40

50

基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等が挙げられる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基が好ましい。

【0020】

式(3)中の $-C(R^2)_3$ を形成する官能基側鎖として好ましいものを例示すると、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピルアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、2-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル基、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル基、4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル基、1-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1-メチルエチル基、1-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル)-1-メチルエチル基、1-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]デカ-4-イル)-1-メチルエチル基、1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1,1-ジシクロヘキシルエチル基、1,1-ジ(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)エチル基、1,1-ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル)エチル基、1,1-ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル)エチル基等が挙げられる。

【0021】

重合体主鎖を形成する式(3)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体の中で、好適な例を以下に挙げる。

(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸1-(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1-メチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル)-1-メチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル

、(メタ)アクリル酸 1, 1-ジシクロヘキシルエチルエステル、(メタ)アクリル酸 1, 1-ジ(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸 1, 1-ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸 1, 1-ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸 1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチルエステルが挙げられる。

【0022】

上記重合体主鎖を形成する式(3)で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、特に好適な単量体としては、(メタ)アクリル酸 1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸 1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸 1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸 1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸 2-n-プロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸 2-イソプロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸 1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステルが挙げられる。これらは単独でも混合しても使用できる。

【0023】

本発明の(メタ)アクリル系重合体は、上記繰り返し単位(1)、繰り返し単位(2)および繰り返し単位(3)以外にさらに他の繰り返し単位を含むことができる。他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。

【0024】

本発明の(メタ)アクリル系重合体は、上記繰り返し単位(1)、繰り返し単位(2)および繰り返し単位(3)で構成することが好ましく、その配合割合は、繰り返し単位(1)が20~70モル%、好ましくは30~60モル%；繰り返し単位(2)が5~40モル%、好ましくは5~25モル%；繰り返し単位(3)が20~50モル%、好ましくは30~45モル%である。

繰り返し単位(1)の含有率が、20モル%未満では、レジストとしての現像性が低下する傾向であり、繰り返し単位(1)の含有率が70モル%をこえると解像度の劣化およびレジスト溶剤への溶解性が低下する傾向にある。繰り返し単位(2)の含有率が、5モル%未満では、レジストとしての解像性が劣化する傾向であり、繰り返し単位(2)の含有率が40モル%をこえるとレジストとしての現像性が低下する傾向にある。繰り返し単位(3)の含有率が、20モル%未満では、解像性が劣化する傾向であり、繰り返し単位(3)の含有率が50モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。

【0025】

(メタ)アクリル系重合体は、例えば、各繰り返し単位に対応する単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶剤中で重合することにより製造できる。

上記重合に使用される溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類；γ-ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；2

10

20

30

40

50

ーブタノン、2-ヘブタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等が挙げられる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

また、上記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～100℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0026】

本発明の（メタ）アクリル系重合体は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1重量%であることが好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善できるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化がないレジストとして使用できる感放射線性組成物が得られる。

（メタ）アクリル系重合体の精製法としては、例えば以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や、酢酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶剤を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、（メタ）アクリル系重合体溶液を貧溶媒へ滴下することで重合体を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した重合体スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法がある。また、これらの方法を組み合わせることもできる。上記再沈澱法に用いられる貧溶媒としては、精製する（メタ）アクリル系重合体の物性等に左右され一概には例示することはできない。適宜、貧溶媒は選定されるものである。

【0027】

（メタ）アクリル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「 M_w 」と略称する）は、通常、1,000～300,000、好ましくは2,000～200,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。この場合、（メタ）アクリル系重合体の M_w が1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000をこえると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、（メタ）アクリル系重合体の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「 M_n 」と略称する）との比（ M_w/M_n ）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

【0028】

本発明において、（メタ）アクリル系重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

また、この（メタ）アクリル系重合体はアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であるが、酸の作用によりアルカリ易溶性となる。そのため、感放射線性樹脂組成物に用いられる酸解離性基含有樹脂として好適である。

【0029】

上記（メタ）アクリル系重合体を酸解離性基含有樹脂として用い、放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤と組み合わせることにより感放射線性樹脂組成物が得られる。

酸発生剤としては、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、ジスルホン類やジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物を挙げることができる。

酸発生剤として好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタ

10

20

30

40

50

ンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム N, N'-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート等のトリフェニルスルホニウム塩化合物 ;

【0030】

4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム N, N'-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミデート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等の 4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物 ;

【0031】

4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム N, N'-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミデート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等の 4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物 ;

【0032】

トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウム N, N'-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミデート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウムカンファースルホネート等のトリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウム塩化合物 ;

【0033】

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰] ドデカニル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム N, N'-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート等のジフェニルヨードニウム塩化合物 ;

【0034】

ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、ビス (

10

20

30

40

50

4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N'-ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル) イミデート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート等のビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム塩化合物；

【0035】

1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N'-ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル) イミデート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩化合物；

【0036】

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N'-ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩化合物；

【0037】

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.1⁰]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド等のスクシンイミド類化合物；

【0038】

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1

10

20

30

40

50

、2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1⁷,1¹⁰])ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド等のビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド類化合物等が挙げられる。

【0039】

本発明において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、(メタ) 10
 アクリル系重合体100重量部に対して、通常、0.1~30重量部、好ましくは0.1
 ~20重量部である。この場合、酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および
 現像性が低下する傾向があり、一方30重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下
 して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0040】

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する
 脂環族添加剤、酸解離性基を有しない脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加
 剤を配合できる。

上記酸拡散制御剤は、照射により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現
 象を制御し、非照射領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分であ
 る。 20

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安
 定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、照射から現像処
 理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えること
 ができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

上記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の照射や加熱処理により塩基
 性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0041】

このような含窒素有機化合物としては、「3級アミン化合物」、「アミド基含有化合物」
 、「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」、「含窒素複素環化合物」等が挙げられる。 30

「3級アミン化合物」としては、例えば、トリエチルアミン、トリー n -プロピルアミン
 、トリー n -ブチルアミン、トリー n -ペンチルアミン、トリー n -ヘキシルアミン、トリー n -
 ヘプチルアミン、トリー n -オクチルアミン、トリー n -ノニルアミン、トリー n -
 デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリ
 シクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、 N -メチルア
 ニリン、 N,N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メ
 チルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピ
 ルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン
 類；トリエタノールアミン、ジエタノールアニリンなどのアルカノールアミン類； N,N
 , N' , N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N,N,N',N' -テトラキス(2-
 ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-
 1-メチルエチル]ベンゼンテトラメチレンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニ
 ル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-
 (4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミ
 ノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-ア
 ミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニ
 ル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス
 (2-ジエチルアミノエチル)エーテル等が挙げられる。

【0042】

「アミド基含有化合物」としては、例えば、 N - t -ブトキシカルボニルジ- n -オクチ 50

ルアミン、N-ｔ-ブトキシカルボニルジ-ｎ-ノニルアミン、N-ｔ-ブトキシカルボニルジ-ｎ-デシルアミン、N-ｔ-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-ｔ-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-ｔ-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-ｔ-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-ｔ-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-ｔ-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-ｔ-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-ｔ-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-ｔ-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-ｔ-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-ｔ-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0043】

「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-ｎ-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-ｎ-ブチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

「含窒素複素環化合物」としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

【0044】

上記含窒素複素環化合物のうち、3級アミン化合物、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物が好ましく、また、アミド基含有化合物の中ではN-ｔ-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物の中ではイミダゾール類が好ましい。

【0045】

上記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。酸拡散制御剤の配合量は、(メタ)アクリル系重合体100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部をこえると、レジストとしての感度および放射線照射部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によってはレジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0046】

また、酸解離性基を有する脂環族添加剤、または酸解離性基を有しない脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。

このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸-ｔ-ブチル、1

10

20

30

40

50

ーアダマンタンカルボン酸 t-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸 α-ブチロラクトンエステル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ- t-ブチル、1-アダマンタン酢酸 t-ブチル、1-アダマンタン酢酸 t-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ- t-ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサンのアアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 t-ブチル、デオキシコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 t-ブチル、リトコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ n-ブチル、アジピン酸ジ t-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類等が挙げられる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。脂環族添加剤の配合量は、（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部をこえると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0047】

また、添加剤としての界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、K P 3 4 1（信越化学工業（株）製）、ポリフロー N o. 7 5, 同 N o. 9 5（共栄社化学（株）製）、エフトップ E F 3 0 1, 同 E F 3 0 3, 同 E F 3 5 2（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックス F 1 7 1, 同 F 1 7 3（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラード F C 4 3 0, 同 F C 4 3 1（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード A G 7 1 0, サーフロン S-3 8 2, 同 S C-1 0 1, 同 S C-1 0 2, 同 S C-1 0 3, 同 S C-1 0 4, 同 S C-1 0 5, 同 S C-1 0 6（旭硝子（株）製）等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。界面活性剤の配合量は、（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

【0048】

また、添加剤としての増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

このような増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等が挙げられる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。増感剤の配合量は、（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して、好ましくは50重量部以下である。

さらに、上記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等が挙げられる。

【0049】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50重量%、好ましくは5～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μm程度のフィルターでろ過し組成物溶液として調製される。

上記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペ

10

20

30

40

50

ンタノン、シクロヘキサノン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0050】

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

【0051】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できるが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0052】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。特に現像後のパターン側壁のラフネスを低減できるレジストとして有用である。

化学増幅型レジストにおいては、放射線照射により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの照射部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該照射部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に照射する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用できるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また、照射量等の照射条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、照射後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。このPEBにより、（メタ）アクリル系重合体中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

【0053】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に記載されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に記載されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、照射されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定の

10

20

30

40

50

レジストパターンを形成する。

上記アルカリ現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

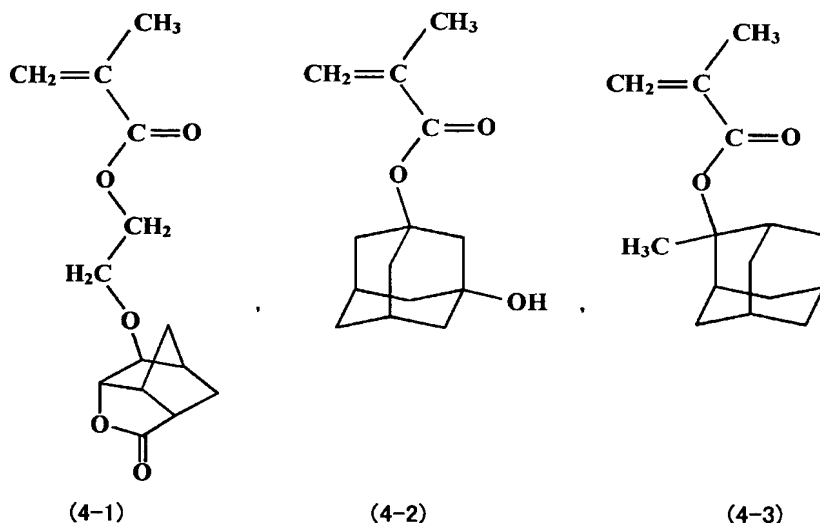
上記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%をこえると、非照射部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

また、上記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【実施例】

実施例 1

【化 1 1】



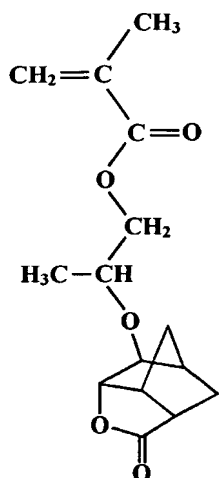
化合物(4-1) 48.12g (45mol%)、化合物(4-2) 14.24g (15mol%)、化合物(4-3) 37.64g (40mol%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.70gを投入した単量体溶液を準備し、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(75g、収率75%)。この重合体はMwが10500であり、化合物(4-1)、化合物(4-2)、化合物(4-3)で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が45.6:15.2:39.2(mol%)の共重合体であった。この重合体を(メタ)アクリル系重合体(A-1)とする。

本発明において、Mwは東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。

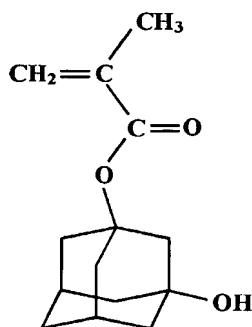
【0054】

実施例 2

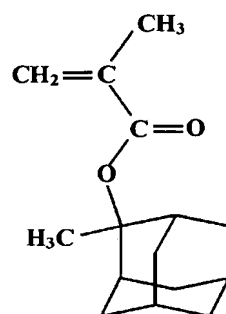
【化 1 2】



(5-1)



(5-2)



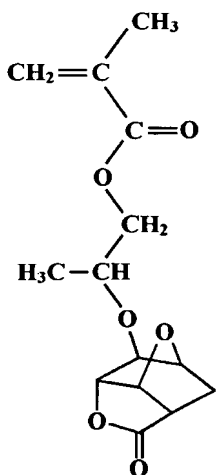
(5-3)

化合物(5-1) 49.41 g (45 mol %)、化合物(5-2) 13.88 g (15 mol %)、化合物(5-3) 36.71 g (40 mol %)を2-ブタノン200 gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.61 gを投入した単量体溶液を準備し、1000 gの2-ブタノンを投入した1000 mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(76 g、収率76%)。この重合体はMwが11000であり、化合物(5-1)、化合物(5-2)、化合物(5-3)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が45.5:15.4:39.1(mol%)の共重合体であった。この重合体を(メタ)アクリル系重合体(A-2)とする。

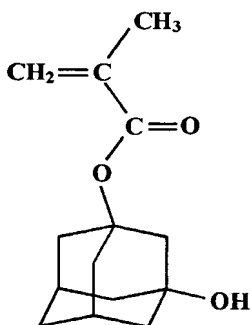
【0055】

実施例3

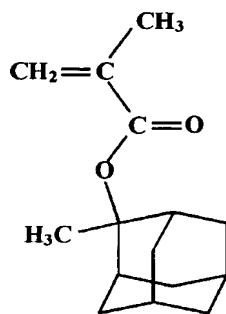
【化13】



(6-1)



(6-2)



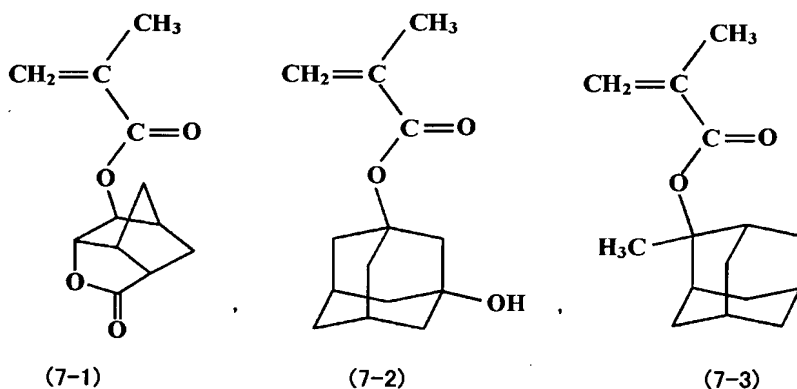
(6-3)

化合物(6-1) 49.58 g (45 mol %)、化合物(6-2) 13.83 g (15 mol %)、化合物(6-3) 36.58 g (40 mol %)を2-ブタノン200 gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.59 gを投入した単量体溶液を準備し、100 gの2-ブタノンを投入した1000 mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(77 g、収率77%)。この重合体はMwが10100であり、化合物(6-1)、化合物(6-2)、化合物(6-3)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が49.6:15.1:35.3 (mol %)の共重合体であった。この重合体を(メタ)アクリル系重合体(A-3)とする。

【0056】

比較例1

【化14】



メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル(7-3) 50.55 g (50 mol %)、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル(7-2) 25.49 g (25 mol %)と化合物(7-1)で表される繰り返し単位23.97 g (25 mol %)を2-ブタノン200 gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.97 gを投入した単量体溶液を準備し、100 gの2-ブタノンを投入した1000 mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を5時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(74 g、収率74%)。この樹脂はMwが9800であり、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、化合物(7-1)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が45.2:25.6:29.2 (mol %)の共重合体であった。この重合体を(メタ)アクリル系重合体(A-4)とする。

【0057】

実施例1～3および比較例1で得られた各(メタ)アクリル系重合体に関して、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤に対する溶解性を評価した。評価方法は、各重合体の5、10、15重量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を作製し、その溶解性を目視で確認した。目視で透明であった場合を「良好」、沈殿

物が見られた場合を「不良」とした。結果を表 1 に示す。

【表 1】

		濃度(重量%)		
		5	10	15
実施例	1	良好	良好	良好
	2	良好	良好	良好
	3	良好	良好	良好
比較例	1	不良	良好	良好

10

【0058】

実施例 4～実施例 6、比較例 2

実施例 1～実施例 3、および比較例 1 で得られた各重合体と、以下に示す酸発生剤と、他の成分とを表 2 に示す割合で配合して各感放射線性樹脂組成物溶液を得た。得られた感放射線性樹脂組成物溶液について各種評価を行なった。評価結果を表 3 に示す。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

酸発生剤 (B)

(B-1) : トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロー n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤 (C)

(C-1) : トリエタノールアミン

溶剤 (D)

(D-1) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(D-2) : シクロヘキサノン

評価方法

(1) 感度 :

ArF 光源にて露光を行なう場合、ウエハー表面に膜厚 780 オングストロームの ARC 29 (Brewer Science) 社製) 膜を形成したシリコンウエハー (ARC 29) を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表 3 に示す条件で P B を行なって形成した膜厚 0.34 μm のレジスト被膜に、ニコン製 ArF エキシマレーザー露光装置 (開口数 0.55) を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表 3 に示す条件で P E B を行なったのち、2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で 60 秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅 0.16 μm のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

30

(2) 解像度 :

最適露光量で解像される最小のライン・アンド・スペースパターンの寸法を解像度とした。

(3) 放射線透過率 :

組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、表 3 に示した温度条件に保持したホットプレート上で表 3 に示した条件の間 P B を行なって形成した膜厚 0.34 μm のレジスト被膜について、波長 193 nm における吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

40

(4) パターン側壁のラフネス :

最適露光量にて解像した 160 nm 1 L / 1 S パターンの観測において、日立製測長 SEM : S 9 2 2 0 にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを 3 シグマで表現した場合に、その値が 10 nm 以上の場合を不良、10 nm 未満の場合を良好と表現した。

【0059】

50

【表 2】

		(A) 樹脂(部)	(B) 酸発生剤(部)	(C) 酸拡散制御剤(部)	(D) 溶剤(部)
実施例	4	A-1 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	5	A-2 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
	6	A-3 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (600)
比較例	2	A-4 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.30)	D-1 (450), D-2 (150)

【0060】

【表 3】

		膜厚 (nm)	基板	PB		PEB		透過率 (%)	感度 (J/m ²)	解像度 (μm)	パターン側壁 のラフネス
				温度(°C)	時間(秒)	温度(°C)	時間(秒)				
実施例	4	0.34	ARC29	130	90	130	90	70	455	0.15	良好
	5	0.34	ARC29	130	90	100	90	71	470	0.15	良好
	6	0.34	ARC29	130	90	120	90	71	430	0.15	良好
比較例	2	0.34	ARC29	130	90	130	90	69	522	0.16	不良

10

【0061】

【発明の効果】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特に、ArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状も良好であるレジストとしての基本的性能を有しているだけでなく、第一に、レジスト溶剤への溶解性が極めて高く、第二に、現像後のパターン側壁のラフネスを低減することが可能で、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AL08P AL08Q AL08R BA02 BA03 BA16 BA20 BA40 BC03 BC04
BC09 BC53 BD12 CA01 CA05 DA39 JA37

【要約の続き】

式(1)において、Rは水素あるいはメチル基を表し、Aは—(—(炭素数1～12を有するアルキレン基)—O—)_m—で表され、mは1～3の整数を表し、アルキレン基に結合する酸素原子はノルボルナン環誘導体に結合する。

【選択図】 無